

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-086597**(43)Date of publication of application : **06.04.1993**

(51)Int.Cl.

D21H 17/37(21)Application number : **03-270290**(71)Applicant : **ARAKAWA CHEM IND CO LTD**(22)Date of filing : **20.09.1991**(72)Inventor : **SAIKAI HIROAKI
MURATA NORIYASU
TANIMOTO SHINICHIRO****(54) PRODUCTION OF ADDITIVE FOR PAPER MAKING****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an adhesive for paper making having low viscosity and excellent paper-strength enhancing effect and workability, and useful for reutilization of waste paper, etc., by subjecting a specified water soluble copolymer to a crosslinking reaction with a specified ratio of a polyfunctional aziridiny compound.

CONSTITUTION: (E) 0.001-1wt.% (based on total mol amount of copolymer) of a polyfunctional aziridiny compound (e.g. tetramethylolmethane-tri- β aziridiny propionate) is added to a water soluble copolymer obtained by copolymerizing one or more kinds of vinyl monomers selected from (A) (meth)acryl amide, preferably of 96-70mol%, (B) vinyl monomer having an anionic group copolymerizable with the component A, preferably of 2-15wt.%, (C) vinyl monomer having a cationic group copolymerizable with the component A, preferably of \leq 55wt.% and (D) nonionic vinyl monomer copolymerizable with the component A, preferably of \leq 20wt.%, and is subjected to crosslinking reaction at 40-90°C to provide the objective additive for paper making.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3089747

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86597

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

D 2 1 H 17/37

7199-3B

D 2 1 H 3/ 38

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-270290

(22)出願日

平成3年(1991)9月20日

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 西海 広朗

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 村田 憲泰

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 谷本 晋一郎

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 製紙用添加剤の製造法

(57)【要約】

【目的】 製紙用添加剤として好適な分岐型のアクリルアミド系共重合体を得る。

【構成】 (A) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド、(B) 上記(A)成分と共重合可能なアニオン基を有するビニルモノマーと、必要に応じて(C) 上記(A)成分と共重合可能なカチオン基を有するビニルモノマーおよび(D) 上記(A)成分と共重合可能なノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも一種を共重合させて得られる水溶性共重合体、ならびに(E) 多官能アジリジニル化合物を、特定割合で架橋反応させる。

【効果】 優れた製紙用添加剤としての諸効果、特に紙力増強効果ならびに優れた作業性が認められる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミド、(B) 上記(A)成分と共重合可能なアニオン基を有するビニルモノマーと、必要に応じて(C) 上記(A)成分と共重合可能なカチオン基を有するビニルモノマーおよび(D) 上記(A)成分と共重合可能なノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも一種を共重合させて得られる水溶性共重合体、ならびに(E) 多官能アジリジニル化合物を、該共重合体の各モノマー成分の合計モル量に対し(E) 多官能アジリジニル化合物の使用量が0.001~1モル%となる割合で、架橋反応させることを特徴とする製紙用添加剤の製造法。

【請求項2】 前記水溶性共重合体と(E)成分との反応温度が40~90℃である請求項1記載の製紙用添加剤の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、製紙用添加剤として有用な分岐構造を有するアクリルアミド系共重合体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、製紙用添加剤、特に紙力増強剤が紙、板紙の製造に際し重要視されて来ている。この背景としては、原木供給事情の悪化に伴い実質のバルブの使用が制限されたこと、さらに省エネルギーや資源の有効利用の目的で古紙の再利用の必然性が一段と強まったことが挙げられ、その結果として紙、板紙の改質剤としての製紙用添加剤は一層不可欠なものとなっている。

【0003】一方、抄紙機の高速化に伴う生産性の向上、あるいは紙の多様化に応じた品質向上の目的で、濾水性向上剤および紙力増強剤への依存度とその使用範囲はさらに広まっている。かかる状況下に製紙用添加剤としては、ポリアクリルアミド系が主流となっている。

【0004】ポリアクリルアミド系製紙用添加剤は、イオン性によりアニオンタイプ、カチオン(両性も含む)タイプに分類できる。例えば、該アニオンタイプとしては、アクリルアミドとアニオン基を有するビニルモノマーである α 、 β -不飽和モノカルボン酸あるいは α 、 β -不飽和ジカルボン酸との共重合、またはポリアクリルアミド系共重合体の部分加水分解物などが知られている。他方、カチオン(両性)タイプとしては、イオン性官能基の導入方法の相違に基づいて、変性タイプと共重合タイプのものがある。例えば、変性タイプとしては、ポリアクリルアミド系共重合体のホフマン転位物、マンニッヒ変性物などがあり、一方、共重合タイプとしては、カチオン基を有するビニルモノマーと(メタ)アクリルアミド、必要に応じてアニオン基を有するビニルモノマーあるいはその他の共重合しうるノニオン性ビニルモノマーを共重合してなる各種共重合体が知られている

(特開昭60-94697号)。

【0005】しかしながら、近年、製紙用添加剤の使用条件はますます厳しくなってきたため、従来公知の比較的低分子量のポリアクリルアミド系製紙用添加剤では、添加剤としての効果の面で限界にきている。そのため、性能の向上を図るべく高分子量化の手段が採られるが、単に高分子量化した場合には得られる共重合体の粘度が過度に上昇するため、抄紙時の分散性が不良となる。その結果、かかる共重合体を製紙用添加剤として使用した場合には過度の凝集が生じ、成紙の地合い乱れを引き起こしやすい。

【0006】この問題点を解消すべく、架橋剤を使用することにより分岐構造を持たせ、得られる共重合体の粘度上昇を抑えながらその分子量を増加させる試みがなされているが、架橋剤として多官能性ビニルモノマーを用いた場合には多官能性ビニルモノマーの反応性が不十分であったり、均一な分岐構造を導入しがたいため、製紙用添加剤としての効果は未だ十分でなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者はこれらの課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、従来の直鎖状構造を有するアクリルアミド系重合体を特定の架橋剤と反応させることにより容易に所望の分岐構造を導入することができ、これにより優れた諸効果を有する製紙用添加剤を取得できるという知見を得た。本発明はかかる知見に基づき完成されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) アクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミド、(B) 上記(A)成分と共重合可能なアニオン基を有するビニルモノマーと、必要に応じて(C) 上記

(A)成分と共重合可能なカチオン基を有するビニルモノマーおよび(D) 上記(A)成分と共重合可能なノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも一種を共重合させて得られる水溶性共重合体、ならびに(E) 多官能アジリジニル化合物を、該共重合体の各モノマー成分の合計モル量に対し(E) 多官能アジリジニル化合物の使用量が0.001~1モル%となる割合で、架橋反応させることを特徴とする製紙用添加剤の製造法に係る。

【0009】本発明において、上記(A)成分であるアクリルアミドまたはメタアクリルアミドは単独使用または併用できるが、経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。

【0010】(B)アニオン基を有するビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸などの有機スルホン酸；またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等があげられる。該(B)成分は水

溶性共重合体において、(E)多官能アジリジニル化合物との架橋反応点となるため必須の成分とされる。

【0011】また、本発明では所望により(C)カチオン基を有するビニルモノマーを使用することにより、水溶性共重合体を両性のアクリルアミド系共重合体とすることもでき、より紙力増強効果を向上することができる。(C)成分としては、たとえば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、もしくはジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸もしくは有機酸の塩類、または該第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩基を含有するビニルモノマー等があげられる。

【0012】さらに、上記モノマーの他に、(D)これらと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを使用することもできる。(D)成分としては、炭素数1~8のアルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸とのエステル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等があげられる。

【0013】本発明において使用する(E)多官能アジリジニル化合物としては、水溶性であり且つ分子内に2個以上のアジリジニル基を有するものであれば、特に制限なく使用することができる。(E)成分としては、たとえば、テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、4,4'-ビス(エチレンジイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等があげられる。

【0014】本発明の特徴は、(A)成分および(B)成分、必要により(C)成分および(D)成分から選ばれる少なくとも一種を共重合させて得られる、製紙用添加剤として有効な直鎖状のアニオン性または両性のアクリルアミド系共重合体を、前記(E)成分により架橋させてなる分岐型のアクリルアミド系共重合体を提供することにあるが、本発明を逸脱しない範囲であれば該アクリルアミド系共重合体を製造する際に多官能性ビニルモノマーを併用してもさしつかえない。該多官能性ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレ

ート類、ジビニルベンゼン、グリシジル(メタ)アクリレート等の2官能性ビニルモノマー；1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、N,N-ジアリルアクリルアミド等の3官能性ビニルモノマー；テトラメチロールメタン-テトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート等の4官能性ビニルモノマーなどがあげられる。

【0015】本発明において、(A)~(D)の各成分の使用量は、得られる共重合体の製紙用添加剤としての性能を十分考慮して決定されねばならず、そのためそれぞれ以下の範囲とされる。すなわち、(A)成分は(A)、(B)、(C)および(D)成分の総モル和に対し通常98~60モル%程度、好ましくは96~70モル%；同様に(B)成分は通常2~40モル%程度、好ましくは2~15モル%とされる。また、同様に(C)成分は通常20モル%程度以下、好ましくは15モル%以下；同様に(D)成分は通常25モル%程度以下、好ましくは20モル%以下とされる。従って、この範囲外ではいずれの場合でも十分な紙力増強効果は得られない。

【0016】さらに、本発明において使用する(E)成分の使用量は、得られる共重合体の製紙用添加剤としての性能に最も重要な影響を及ぼすため、特に慎重に決定されねばならない。通常は、前記架橋前の水溶性共重合体の各モノマー成分の合計モル量に対し0.001~1モル%、好ましくは0.01~0.5モル%の範囲とされる。0.001モル%未満の場合には分岐構造が不十分であり製紙用添加剤としての効果、例えば架橋前の共重合体の紙力増強効果に比べて架橋による該効果の向上がほとんど認められず好ましくない。また、1モル%を超える場合には、得られる架橋共重合体の架橋度が高くなりすぎるため、粘度が高くなりすぎたり、水溶性が低下したり、場合によっては非水溶性となるため好ましくない。

【0017】本発明に用いられる架橋反応前の共重合体の合成は、従来公知の各種方法により行うことができる。例えば、所定の反応容器に上記各種モノマー((A)~(D)成分)および水を仕込み、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を加え、また必要に応じて、イソプロピルアルコール、アリルアルコール等の連鎖移動剤を適宜使用し、攪拌下、加温することにより目的とする水溶性且つ両性のアクリルアミド系共重合体を得ることができる。得られる共重合体の粘度は、作業性の点から通常は固形分濃度15重量%に換算して約15000cps以下とするのが好ましい。

【0018】ついで、上記で得られた架橋前のアニオン性または両性アクリルアミド系共重合体と(E)成分と

を、それぞれ前記の所定割合で同時に仕込み、または
(E)成分を分割もしくは徐々に仕込み、十分な攪拌条件下に通常40～90℃程度で0.5～2時間反応させればよい。かかる条件下に高分子であるにもかかわらず比較的低粘度の製紙用添加剤を容易に収得できる。

【0019】上記のようにして得られる、本発明の分岐型のアクリルアミド系共重合体は近時の厳しい抄紙条件下でも製紙用添加剤としての優れた諸効果を奏しうる。なお、本発明の製紙用添加剤が、いかなる理由によりかかる優れた効果を発現するかは定かではないが、生成ポリマーが均一で高い分岐構造を有するため、パルプ繊維間での接点が多くなり、結果として製紙用添加剤としての種々の特徴ある性能が発現するものと推察される。

【0020】

【発明の効果】本発明により得られる特定の分岐型共重合体を製紙用添加剤として使用することにより、架橋反応前の直鎖状共重合体と比較して一層優れた製紙用添加剤としての効果、特に紙力増強効果ならびに優れた作業性が認められる。また従来の多官能性ビニルモノマーによる部分架橋構造ポリマーと比較して、一層容易に分岐型のアクリルアミド系共重合体である製紙用添加剤を提供できるという多大の効果が奏される。

【0021】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、部および%はいずれも、特記しない限り重量基準による。

【0022】実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、アクリルアミド210部(3.0モル)、80%アクリル酸水溶液14.8部(0.1*30

*6モル)、ジメチルアミノエチルメタクリレート25.7部(0.16モル)、イオン交換水1086部、50%硫酸12.8部を仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の酸素を除去した。次に、系内を40℃にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.3部および亜硫酸水素ナトリウム0.125部を投入し、70℃まで昇温した後、2時間保温した。重合終了後、イオン交換水280部を投入し、固形分15.2%、粘度(25℃)が12000cpsの共重合体水溶液を得た。ついで、該共重合体水溶液にテトラメチロールメタン-トリβ-アジリジニルプロピオネート0.42部(全仕込みモノマーの総モル数に対し0.03モル%)を一度に添加し、70℃で1時間架橋反応を行った。得られた分岐型共重合体水溶液の性状値を表2に示す。

【0023】実施例2～6および比較例1～3

実施例1において、(A)～(D)成分および(E)成分の種類とそれらの使用量のうちいずれか少なくとも1種を表1のように代えたほかは、実施例1と同様の操作を行い共重合体水溶液を得た。得られた各共重合体水溶液の性状値を表2に示す。

【0024】比較例4

実施例1において、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン0.33部(全仕込みモノマーの合計モル量に対し0.04モル%)を使用して共重合体水溶液を製造し、その後の操作をしなかった他は実施例1と同様の操作を行った。得られた各共重合体水溶液の性状値を表2に示す。

【0025】

【表1】

	組成(モル%)					(E)成分
	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分		
実施例1	AM 90	DM 5	AA 5	-----		TMMTAP 0.03
実施例2	AM 90	DM 5	AA 5	-----		TMPTAP 0.02
実施例3	AM 85	DM 5	AA 5	AN 5		TMPTAP 0.02
実施例4	AM 90	DMAAA 5	IA 5	-----		TMMTAP 0.03
実施例5	AM 90	-----	AA 5	BA 5		TMMTAP 0.04
実施例6	AM 85	DMC 5	AA 10	-----		TMMTAP 0.05
比較例1	AM 90	DM 5	AA 5	-----		-----
比較例2	AM 85	DM 5	AA 5	AN 5		-----
比較例3	AM 90	-----	AA 3	BA 5		-----

【0026】表中、AM：アクリルアミド、DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMAAA：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、DMC：メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、A 50

A：アクリル酸、IA：イタコン酸、AN：アクリロニトリル、BA：ブチルアクリレート、TMMTAP：テトラメチロールメタン-トリβ-アジリジニルプロピオネート、TMPTAP：トリメチロールプロパネート

リーβ-アジリジニルプロピオネートを示す。なお、
(E)成分の使用量は(A)～(D)成分の合計モル量
に対するモル%を示す。

【0027】

【表2】

	性状		
	pH	固形分 (%)	粘度 (c p s)
実施例1	4.1	15.2	11000
実施例2	4.2	15.1	10500
実施例3	4.1	15.3	10000
実施例4	4.3	15.2	7000
実施例5	4.2	15.2	9000
実施例6	4.2	15.1	7500
比較例1	4.1	15.2	12000
比較例2	4.3	15.3	11000
比較例3	4.4	15.2	13200
比較例4	4.1	15.2	8000

【0028】(性能評価方法1) 段ボール古紙をナイア
ガラ式ビーターにて叩解し、カナディアン・スタンダー
ド・フリーネス(C. S. F) 420mlに調整したバル
ブに硫酸バンドを1.6%添加してpH5.5とし、
ついで上記各実施例および比較例で得られた各共重合体
水溶液を紙力増強剤として対バルブ0.6%添加し、攪
拌した後、バルブスラリー濃度を0.1%になるように
希釈し、タッピ・シートマシンにて脱水し、5Kgで2
分プレスして、秤量150g/m²となるよう抄紙し
た。次いで回転型乾燥機で105℃において3分間乾燥

し、20℃、65%R. H. の条件下に24時間調湿し
たのちJIS P 8112に準じ、比破裂強度を測定
した。結果を表3に示す。

【0029】(性能評価方法2) BKPをナイアガラ式
ビーターにて叩解し、(C. S. F) 550mlに調整
したバルブ(pH6.8)に、上記各実施例および比較
例で得られた各共重合体水溶液を上記と同様に添加し、
上記と同様の操作を行い、比破裂強度を測定した。結果
を表3に示す。

10 【0030】

【表3】

	評価方法1	評価方法2
実施例1	2.65	2.93
実施例2	2.58	2.88
実施例3	2.61	2.89
実施例4	2.69	2.98
実施例5	2.53	2.79
実施例6	2.63	2.87
比較例1	2.25	2.59
比較例2	2.33	2.60
比較例3	2.20	2.49
比較例4	2.45	2.69

20

【0031】表3の結果より、本発明方法で得られる分
岐型のアクリルアミド系共重合体は、従来品に比して比
較的低粘度であり、更には優れた紙力増強効果が発現す
ると認められる。

30